

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-034270

(43)Date of publication of application : 14.02.1991

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 01-166599

(71)Applicant : NIPPON KAGAKU SANGYO KK

(22)Date of filing : 30.06.1989

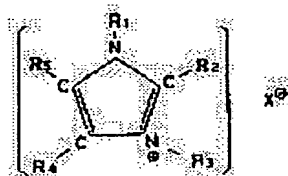
(72)Inventor : IWAHARA KAZUYOSHI
OKAMURA MIYOSHI

(54) ELECTROLYTE FOR SECONDARY CELL, AND SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the problem of dendrite of the negative electrode and to lower the melting point and the viscosity of the electrolyte of a secondary cell by using a mixed fused salt, made by mixing an imidazole halogenide of specified composition with several metal halogenides, as the electrolyte.

CONSTITUTION: A mixed fused salt made by mixing 20 ~ 80mol% of imidazole halogenide shown in the formula with several metal halogenides MX_n is used for the electrolyte of a secondary cell. In the formula, $R_1 \sim R_5$ indicate hydrogen atoms or substitutive alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl or aryl radicals in the range of $C_1 \sim C_6$ in carbon number respectively; and X denotes Cl, Br or I. M denotes K, Ca, Li, Al, Mg, Zn or Fe, and $n=1, 2, 3$. Thereby the dendrite problem of the negative electrode can be eliminated, and the melting point and the viscosity of the electrolyte can be decreased to improve the electric conductivity, and adequate electrolytic deposit can be obtained in the cell reaction to enlarge the current density.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-34270

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月14日

H 01 M 10/40

A
Z8939-5H
8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 二次電池用電解液および二次電池

⑰ 特 願 平1-166599

⑱ 出 願 平1(1989)6月30日

⑲ 発 明 者 岩 原 一 義 東京都台東区下谷2-20-5 日本化学産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 岡 村 見 好 東京都台東区下谷2-20-5 日本化学産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本化学産業株式会社 東京都台東区下谷2-20-5
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中川 周吉

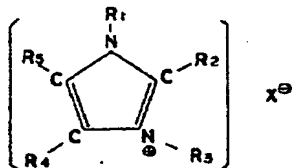
明 本 書

1. 発明の名称

二次電池用電解液および二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 次式で示されるイミダゾリウムハロゲン化物



(R, ~R. は水素原子又は置換されてもよい炭素数C₁ ~C₆ の範囲のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル若しくはアリール基; XはCl、Br、I) 20~80mol%と、各種金属ハロゲン化物MX_n (M: K、Ca、Li、Al、Mg、Zn、Fe; X: Cl、Br、I; n=1、2、3) とを混合した混合溶融塩からなることを特徴とする二次電池用電解液。

(2) 前記イミダゾリウムハロゲン化物とアルキルピリジニウムハロゲン化物(アルキル基: C₁ ~C₆; ハロゲン: Cl、Br、I) の混合物20~8

0mol%と、各種金属ハロゲン化物MX_n (M: K、Ca、Li、Al、Mg、Zn、Fe; X: Cl、Br、I; n=1、2、3) とを混合した混合溶融塩からなることを特徴とする二次電池用電解液。

(3) 前記混合溶融塩に芳香族系有機溶剤を添加することを特徴とする請求項(1)又は(2)記載の二次電池用電解液。

(4) 負極にLi、Al、Ca、Mg、Zn、Fe又はこれらの合金を用い、かつ電解液として請求項(1)、(2)又は(3)記載の二次電池用電解液を使用したことを特徴とする二次電池。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は二次電池用電解液及び二次電池にかかり、詳しくはイミダゾリウムハロゲン化物を混合した混合溶融塩からなる二次電池用電解液と、この電解液を使用した二次電池に関するものである。

<従来の技術>

従来の代表的な二次電池は鉛蓄電池やニッケル／カドニウム電池で、水溶液を電解液とするもの

である。また、負極に亜鉛や鉄を用いた二次電池も知られており、これらも電解液は水溶液系である。

<発明が解決しようとする課題>

しかし、水溶液系を電解質とする二次電池では、主として負極のデンドライト状析出等の電析の問題があり、広く実用化されていない。

また、水溶液系を電解質とする二次電池では、電池電圧が約2V～1.2V程度であることから、近年の高電圧化の要求に答えることができない。

このため、高電圧化を目指して負極にリチウム系を用い、また有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を用いた二次電池の開発が盛んに行われているが、ここでも負極のデンドライトの問題があり、広く実用化されていない。また、有機系電解液を用いた二次電池では、電解液の比抵抗が水溶液系の比抵抗よりも大きいため、高出力が得られない欠点があった。

このような負極のデンドライト等の問題を解決するため、溶融塩を電解液として使用することが

考えられている。

しかし、負極のデンドライト等の問題を解決出来るものの、融点、粘性、導電性等の点で充分ではなかった。

本発明は上記従来技術の課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、負極のデンドライト等の問題がなく、また融点、粘性を低下させ、導電性を向上させ、電池反応で良好な電着物が得られ、電流密度を上げることが出来る二次電池用電解液を提供することであり、また負極のデンドライト等の問題がなく、高電圧、高出力、長寿命の二次電池を提供することである。

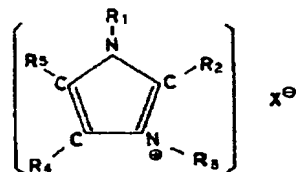
<課題を解決するための手段>

上記課題を解決するため、本発明者等は二次電池用電解液について鋭意研究した結果、イミダゾリウムハロゲン化物を混合した混合溶融塩を電解液として使用すると、負極のデンドライトを解決出来る上に、他の溶融塩に比して融点を下げ、粘性を下げ、導電性を向上し、電池反応で電着物の光沢、物性の向上を図り、電流密度を上げること

が出来るとの効果があることを見出して、本発明をなすに至った。

また、この混合溶融塩を使用して二次電池を構成すると、負極のデンドライトの問題がなく、常温以下から150℃の温度域で負極にLi、Al、Ca、Mg、Zn、Fe又はこれらの合金を用いることが可能で、高電圧、高出力、長寿命の二次電池が得られることを見出して、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明の二次電池用電解液は、次式で示されるイミダゾリウムハロゲン化物



(R₁、～R₆は水素原子又は置換されてもよい炭素数C₁～C₆の範囲のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル若しくはアリール基；XはCl、Br、I) 20～80mol%と、各種金属ハロゲン化物MX_n(M：K、Ca、Li、Al、

Mg、Zn、Fe；X：Cl、Br、I；n=1、2、3)とを混合した混合溶融塩からなることを特徴としている。

また、前記イミダゾリウムハロゲン化物とアルキルピリジニウムハロゲン化物(アルキル基：C₁～C₆；ハロゲン：Cl、Br、I)の混合物20～80mol%と、各種金属ハロゲン化物MX_n(M：K、Ca、Li、Al、Mg、Zn、Fe；X：Cl、Br、I；n=1、2、3)とを混合した混合溶融塩からなることを特徴としている。

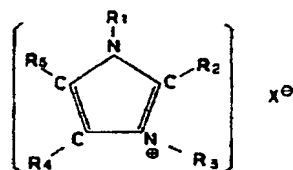
また、前記混合溶融塩に芳香族系有機溶剤を添加することを特徴としている。

また、本発明の二次電池は、前記イミダゾリウムハロゲン化物20～80mol%と各種金属ハロゲン化物MX_nとを混合した混合溶融塩、あるいは前記イミダゾリウムハロゲン化物と前記アルキルピリジニウムハロゲン化物との混合物20～80mol%と各種金属ハロゲン化物MX_nとを混合した混合溶融塩を電解液に使用し、負極にLi、Al、Ca、Mg、Zn、Fe又はこれらの合金を用い

たことを特徴としている。

まず、イミダゾリウムハロゲン化物を20～80mol%と、各種金属ハロゲン化物とを混合した混合熔融塩からなる二次電池用電解液について説明する。

イミダゾリウムハロゲン化物の化学構造式は、次式により表される。



ここで、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子又は置換されてもよい炭素数C₁～C₆の範囲のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル若しくはアリール基であり、またXはCl、Br、I等のハロゲンである。

イミダゾリウムハロゲン化物としては、例えば1-メチル-3-エチルイミダゾリウムブロマイド(以下MEIBと略記する)、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムクロライド(以下MBI

Cと略記する)、1-アリル-3-プロピルイミダゾリウムクロライド(以下APICと略記する)がある。ここで、メチル、エチル、ブチル、アリル、プロピルの代わりに他のアルキル基、アルケニル基でもよく、またアルキニル、シクロアルキル若しくはアリール基でもよい。また、臭素(Br)、塩素(Cl)の代わりにヨウ素(I)でもよい。

また、金属ハロゲン化物としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物があり、例えばLiCl、AlCl₃、ZnCl₂、FeCl₃、AlBr₃、ZnBr₂、FeBr₃等が使用される。

イミダゾリウムハロゲン化物と各種金属ハロゲン化物との混合熔融塩としては、例えばMEIB-AlBr₃、MEIB-AlCl₃、MEIB-ZnCl₂、MEIB-FeCl₃、MEIB-ZnBr₂、MEIB-FeBr₃、MBIC-ZnCl₂、APIC-AlCl₃等がある。

これら混合熔融塩は常温～約60℃で液体となっている。特に、金属ハロゲン化物としてAlBr₃、

FeBr₃を用いると融点を下げて常温以下の低温で電池作動が行なえる。

なお、イミダゾリウムハロゲン化物と各種金属ハロゲン化物を各々2種以上混合してもよい。

熔融塩の金属ハロゲン化物濃度としては、40～80mol%程度が望ましい。40mol%より少ないと、熔融塩中のアンモニウムカチオンの濃度が高くなり、その還元反応が優先するため、各種金属の析出が困難になり、負極の充電効率が悪くなる。また、逆に80mol%より多くなると、融点が高くなってしまふ。

上記混合熔融塩にベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤を添加すると、熔融塩中のイオン形態や解離平衡を変化させずに粘度を低下させることが出来る上に、導電率を高めることが出来る。

芳香族系有機溶剤の添加量は、10～80vol%程度が望ましい。10mol%より少ないと、粘度影響がなく、また80mol%より多いと、熔融塩中でイオン種の濃度が薄くなり過ぎ、充電効率が

が著しく低下する。

次に、前記イミダゾリウムハロゲン化物とアルキルピリジニウムハロゲン化物の混合物20～80mol%と、各種金属ハロゲン化物とを混合した混合熔融塩からなる二次電池用電解液について説明する。

アルキルピリジニウムハロゲン化物としては、ブチルピリジニウムクロリド(以下BPCと略記する)とブチルピリジニウムブロマイド(以下BPBと略記する)等がある。ここで、ブチルの代わりにメチル、エチル、プロピル、アミル等のアルキル基でもよい。また、塩素(Cl)、臭素(Br)の代わりにヨウ素(I)でもよい。

また、アルキルピリジニウムハロゲン化物に混合するイミダゾリウムハロゲン化物としては、例えばMEIBがある。

また、前記金属ハロゲン化物としては、例えばAlCl₃、ZnCl₂、FeCl₃、AlBr₃、ZnBr₂、FeBr₃等が使用される。

アルキルピリジニウムハロゲン化物とイミダゾ

リウムハロゲン化物と金属ハロゲン化物との混合溶融塩としては、例えばBPC-MEIB-ZnCl₂、BPC-MEIB-FeCl₃、BPB-MEIB-AlBr₃、BPB-MEIB-ZnBr₂等がある。

なお、アルキルビリジニウムハロゲン化物とイミダゾリウムハロゲン化物と金属ハロゲン化物を各々2種以上混合してもよい。

溶融塩の金属ハロゲン化物濃度の点については、前述したイミダゾリウムハロゲン化物と金属ハロゲン化物との混合溶融塩の場合と同じである。また、混合溶融塩にベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤を添加する点についても同じである。

次に、前記電解液を使用した二次電池について説明する。

電解液としてイミダゾリウムハロゲン化物(MEIB)を20~80mol%と各種金属ハロゲン化物とを混合した混合溶融塩や、あるいはアルキルビリジニウムハロゲン化物(BPC、BPB)と

イミダゾリウムハロゲン化物(MEIB)の混合物20~80mol%と金属ハロゲン化物とを混合した混合溶融塩を使用する。

また、負極としてLi、Al、Ca、Mg、Zn、Fe又はこれらの合金(Li-Al、Li-Si、Ca-Mg)を使用する。

ここで、金属ハロゲン化物、BPC、BPB、MEIBは水分を嫌い、また溶融塩並びに各種負極材料はO₂を嫌うため、出来るだけ乾燥無酸素雰囲気とし、完全密封セルで電池作動させることが望ましい。

<作用>

イミダゾリウムハロゲン化物(例えばMEIB、MBIC、APIC)を20~80mol%と各種金属ハロゲン化物とを混合した混合溶融塩からなる電解液では、充電時に水溶液系の電解液や有機系電解液のようにデンドライトの問題がなく、また有機系の電解液よりも導電率が高い。また、他の溶融塩に比して融点や粘性を下げ、導電性を高し、電池反応で電着物の光沢、物性の向上を図り、電

流密度を上げることが出来る。

このため、極間距離を短くしてエネルギー変換のロスを少なくすることが出来、また、極間距離が短く出来ることから、ジュール熱による発熱を可及的に少なくすることが出来る。

イミダゾリウムハロゲン化物と金属ハロゲン化物とを各々2種以上混合した場合には、融点、粘性を更に下げることが可能である。

金属ハロゲン化物を2種以上組み合わせると、融点、粘性を下げると共に、導電性を向上させることが可能であるが、この場合金属の共析を考慮して組み合わせる必要がある。

また、アルキルビリジニウムハロゲン化物(例えばBPC、BPB)とイミダゾリウムハロゲン化物(例えばMEIB)の混合物20~80mol%と、金属ハロゲン化物とを混合した混合溶融塩からなる電解液でも、上記電解液の場合と同様であるが、ここではアルキルビリジニウムハロゲン化物とイミダゾリウムハロゲン化物とを混合しているため、融点および粘性を更に下げることが可能

である。

また、これら混合溶融塩を電解液として二次電池を構成すると、デンドライトの問題がなく、常温以下から150℃の温度域でLi、Al、Ca、Mg、Zn、Fe又はこれらの合金(Li-Al、Li-Si、Ca-Mg)等を負極に用いることが可能となり、高電圧、高出力、長寿命の二次電池が得られる。

<実施例>

以下、本発明の実施例について説明する。

なお、本実施例では、イミダゾリウムハロゲン化物として、MEIB、MBIC、APICを使用した場合を示しているが、これ以外のイミダゾリウムハロゲン化物、例えばMEIBのメチル、エチルやMBICのブチルやAPICのアリル、プロピルの代わりに他のアルキル基、アルケニル基が結合したイミダゾリウムハロゲン化物でもほぼ同じ結果が得られたので、その結果については実施例から省略した。また、アルキル基、アルケニル基の代わりにアルキニル、シクロアルキル若

しくはアリアル基が結合したイミダゾリウムハロゲン化物についてもほぼ同じ結果が得られたので、その結果については同様に実施例から省略した。

負極の充放電作動試験は、いずれも N_2 、 Ar 雰囲気中において定電流により行った。そして、負極には Li 、 Al 、 Ca 、 Mg 、 Zn 、 Fe 又はこれらの合金($\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 、 $\text{Ca}-\text{Mg}$)を用いた。

一方、実際の電池作動試験は、正極に FeS_2 を用い、負極に各種金属板またはフェルトを用いて定電流で行った。

〔実施例1〕

50mol% LiCl -50mol% MEIB 系の混合熔融塩を電解液とし、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金板を負極に用いて60℃、1.2 Adm^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に乳白色の光沢のある緻密な結晶を有するリチウムの電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着したリチウムは均一に溶

9%亜鉛(Zn)板を負極に用いて60℃、0.7 Adm^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に緻密な灰白色の光沢のある亜鉛の電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着した亜鉛は均一に溶解し、電流効率はほぼ100%であった。

〔実施例5〕

70mol% FeCl_2 -20mol% BPC -10mol% MEIB 系の混合熔融塩を電解液とし、99.9%鉄(Fe)板を負極に用いて60℃、0.7 Adm^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に緻密な灰白色の光沢のある鉄の電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着した鉄は均一に溶解し、電流効率はほぼ100%であった。

〔実施例6〕

67mol% AlBr_3 -23mol% BPB -10mol% MEIB 系の混合熔融塩を電解液とし、99.

解し、電流効率はほぼ100%であった。

〔実施例2〕

上記実施例1と同様の負極および電解液を用い、正極に FeS_2 を用いて電池を作製し、その電池動作を常温、0.3 Adm^{-2} の定電流で行ったところ、放電電圧が2.6~2.1Vの放電曲線が得られ、充放電効率はほぼ100%であった。

〔実施例3〕

上記実施例1と同様の電解液に芳香族系有機溶剤としてベンゼンを50vol%添加し、実施例1と同様の負極を用いて、40℃、0.7 Adm^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に乳白色の光沢のある緻密な結晶を有するリチウムの電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着したリチウムは均一に溶解し、電流効率はほぼ100%であった。

〔実施例4〕

70mol% ZnCl_2 -20mol% BPC -10mol% MEIB 系の混合熔融塩を電解液とし、99.

9%アルミニウム(Al)板を負極に用いて27℃、2.0 Adm^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に緻密な乳白色の光沢のあるアルミニウムの電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着したアルミニウムは均一に溶解し、電流効率はほぼ100%であった。

〔実施例7〕

70mol% ZnBr_2 -20mol% BPB -10mol% MEIB 系の混合熔融塩を電解液とし、99.9%亜鉛(Zn)板を負極に用いて60℃、0.7 Adm^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に緻密な乳白色の光沢のある亜鉛の電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着した亜鉛は均一に溶解し、電流効率はほぼ100%であった。

〔実施例8〕

70mol% ZnCl_2 -30mol% MBIC 系の混合熔融塩を電解液とし、99.9%亜鉛(Zn)板

を負極に用いて80℃、 0.5 A d m^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に灰白色の光沢のある亜鉛の電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着した亜鉛は均一に溶解し、電流効率はほぼ100%であった。

(実施例9)

67mol%AlCl₃、-33mol%APIC系の混合溶融塩を電解液とし、99.9%アルミニウム(AI)板を負極に用いて27℃、 1.7 A d m^{-2} で充放電サイクル試験を行った。

この結果、充電時には、負極上に灰白色のなめらかなアルミニウムの電着が得られ、デンドライトは見られなかった。続いてその電極を放電すると、電着したアルミニウムは均一に溶解し、電流効率はほぼ100%であった。

<発明の効果>

以上説明したように本発明の二次電池用電解液によれば、イミダゾリウムハロゲン化物20~8

0mol%と、各種金属ハロゲン化物とを混合した混合溶融塩から構成したので、負極のデンドライト等の問題がなく、また融点、粘性を低下させ、導電性を向上させ、電池反応で良好な電着物が得られ、電流密度を上げることが出来る。

また、イミダゾリウムハロゲン化物とアルキルピリジニウムハロゲン化物の混合物20~80mol%と、各種金属ハロゲン化物とを混合した混合溶融塩から構成すると、上記電解液の場合と同様の効果が得られる他に、融点、粘性を更に下げることが出来る。

また、前記溶融塩に芳香族系有機溶剤を添加すると、粘度を低下させることが出来る上に、導電率を高めることが出来る。

また、本発明の二次電池によれば、負極にLi、Al、Ca、Mg、Zn、Fe又はこれらの合金を用い、かつ電解液として上記電解液を使用したので、負極のデンドライト等の問題がなく、高電圧、高出力、長寿命の二次電池が得られる。